

**CERAMIC BINDER**

Patent Number: JP63079752 ✓  
Publication date: 1988-04-09  
Inventor(s): AOYAMA AKEMASA; MORIYA TAKESHI; YONEZU KIYOSHI; MARUYAMA  
HITOSHI; YAMAUCHI JUNNOSUKE  
Applicant(s): KURARAY CO  
Requested  
Patent: JP63079752  
Application  
Number: JP19860224084 19860922  
Priority Number  
(s): JP19860224084 19860922  
IPC Classification: C04B35/00; C08F8/28; C08F210/00; C08F216/06; C08F216/38; C08L29/14  
EC Classification:  
Equivalents: JP1865125C, JP5080429B

---

**Abstract**

---

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑯ 公開特許公報(A)

昭63-79752

⑮ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑰ 公開 昭和63年(1988)4月9日
C 04 B 35/00	1 0 8	7412-4G	
C 08 F 8/28	MGZ	7167-4J	
216/06	MKV	8620-4J	
216/38	MLC	8620-4J	
C 08 L 29/14	LHA	8620-4J	
//(C 08 F 216/38			
216:06		8620-4J	
210:00)		8319-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑱ 発明の名称 セラミックバインダー

⑲ 特 願 昭61-224084

⑳ 出 願 昭61(1986)9月22日

㉑ 発 明 者	丸 山	均	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
㉒ 発 明 者	青 山	明 正	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
㉓ 発 明 者	守 谷	健	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
㉔ 発 明 者	米 津	潔	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
㉕ 発 明 者	山 内	淳 之 介	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
㉖ 出 願 人	株 式 会 社	クラレ	岡山県倉敷市酒津1621番地	
㉗ 代 理 人	弁 理 士	本 多 堅		

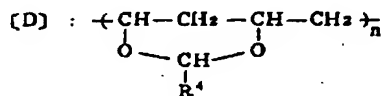
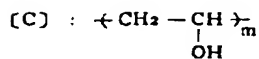
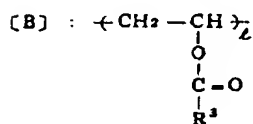
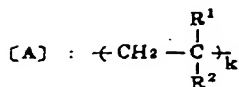
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

セラミックバインダー

## 2. 特許請求の範囲

- (1)  $\alpha$ -オレフィンとビニルエステルとの共重合体のけん化物であり、 $\alpha$ -オレフィン単位を1~10モル%含有し、未けん化ビニルエステル単位が15モル%以下である水溶性の $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアルコールを水に溶解し、これを水溶液中でアセタール化することによつて得られる



(但し、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を換わし、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はそれぞれHまたは炭素数1~3のアルキル基を換わす。)

の繰り返しからなり、かつ $k, l, m, n$ が

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1 \text{ であつ、}$$

$$0 \leq \frac{l}{k+l+m+2n} \leq 0.15 \text{ なる組成式}$$

を満足する $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂を主剤とすることを特徴とするセラミックバインダー。

(2) 変性ポリビニルアセタール樹脂が変性ポリビニルブテラール樹脂である特許請求の範囲第1項に記載のセラミックバインダー。

(3)  $\alpha$ -オレフィンがエチレンである特許請求の範囲第1項または第2項に記載のセラミックバインダー。

## 3. 発明の詳細な説明

## A. 産業上の利用分野

本発明は柔軟性、強度に優れたセラミックバインダーに関するものである。

## B. 従来技術

一般にセラミック成形体はセラミック粉末とバインダーとから生型成形体を作成し、これを焼結することによつて製造されている。ここで用いられるバインダーに要求される特性は、(1)少量のバインダーで、できるだけ高密度で適度な柔軟性と強度をもつた生型成形体を形成しうること、(2)生型成形体を焼結する際、熱分解しやすく灰分を残さないこと等である。

従来このような性質を有するバインダーとしてはポリビニルブチラール(以下PVBと略記する)、特に重合度400-800、ブチラール化度80モル%以下の溶剤に溶解するものが好んで使用されている。

しかしながら、電子機器の性能向上にともない、セラミック成形体の性能向上、例えば従来より更に微粉のセラミック粉末を用いて高強度の生型成

形体を成形する等の種々の改良が求められているが、従来のPVBバインダーでは高強度の生型成形体を得られにくいという欠点があつた。

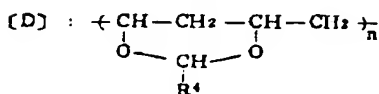
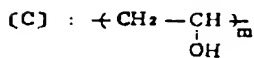
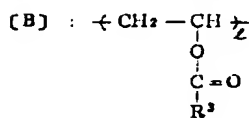
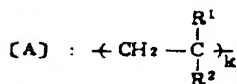
また、従来のPVBの欠点を改良する目的でエチレンと酢酸ビニルとの共重合体を有機溶剤中で、酸によりけん化とともにブチラール化することによつて得られる未けん化酢酸ビニル単位を23-65モル%含有するエチレン変性PVBを用いる方法も提案されている。(特開昭60-54967号)

しかしこの変性PVBを用いても、未けん化酢酸ビニル単位が多すぎるためか、高強度の生型成形体を得られにくいという欠点があつた。

また、上記エチレンと酢酸ビニルとの共重合体をけん化した後、アセタール化して得られる変性PVBについても開示されているが、エチレン単位5モル%以上でかつ未けん化酢酸ビニル単位23-65モル%を含有する変性PVAは水への溶解性が十分でなく、そのためか得られる変性PVBを用いた生型成形体の強度も不十分であるという欠点がある。

## C. 発明が解決しようとする問題点

本発明者らはかかる現状に鑑み、上記欠点を改良すべく鋭意検討した結果、 $\alpha$ -オレフィンとビニルエステルとの共重合体のけん化物であり、 $\alpha$ -オレフィン単位を1-10モル%含有し、未けん化ビニルエステル単位が15モル%以下である水溶性の $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアルコール(以下ポリビニルアルコールをPVAと略記する)を水に溶解し、これを水溶液中でアセタール化することによつて得られる



(但し、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を表わし、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はそれぞれHまたは炭素数1-3のアルキル基を表わす。)

の繰り返しからなり、かつk, l, m, nが

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1 \text{ かつ、}$$

$$0 \leq \frac{l}{k+l+m+2n} \leq 0.15 \text{ なる組成式}$$

を満足する $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダーとして用いる場合には、おどろくべきことに微粉末のセラミック粉末を用いても、少量のバインダー量で適度に柔軟で高強度の生型成形体を得られることを見出し本発明を完成するに到つた。

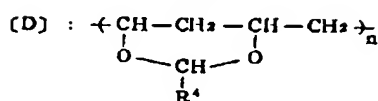
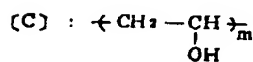
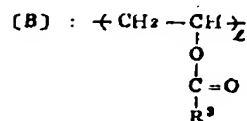
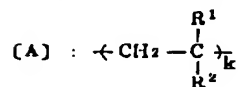
## D. 問題点を解決する為の手段

以下さらに本発明を詳しく説明する。以下においては主にアルミナを用いるシートについて説明するが、本発明はもちろんこれに限定されるものではなく、すべてのセラミック生型成形体の製造用に適用できるものである。

本発明においてセラミックとはアルミナ、ジル

コニフ、ナタン酸バリウム、窒化硅素、窒化炭素、窒化硼素、炭化硼素、ベリリア等公知のものを意味する。

本発明において用いられる、



(但し、 $\text{R}^1$  は H または  $\text{CH}_3$  を表わし、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  はそれぞれ H または炭素数 1~3 のアルキル基を表わす。)

の繰り返しからなり、かつ  $k, l, m, n$  が

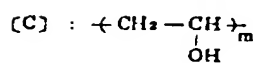
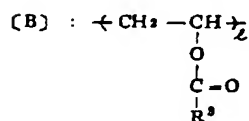
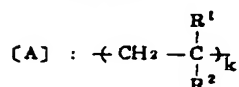
$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1 \text{ かつ、}$$

性 PVA が水に溶解しにくくなり、また生型成形体が柔らかくなりすぎるため好ましくない。

未けん化ビニルエステル単位の含有量としては全重合単位当り、15モル%以下であることが必要であり、好ましくは5モル%以下である。15モル%を超える場合には水溶性が低下し、またセラミック生型成形体の強度が低下するので好ましくない。

また重合度は通常 100~3000、より好ましくは 500~2000 の範囲から選ばれる。

こうして得られた  $\alpha$ -オレフィン変性 PVA は次に水溶液中でアセタール化され、

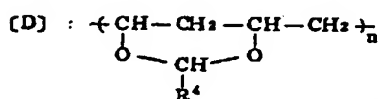


$$0 \leq \frac{l}{k+l+m+2n} \leq 0.15 \text{ なる組成式}$$

を満足する  $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂の原料として用いられる、 $\alpha$ -オレフィン単位を 1~10モル%含有し、未けん化ビニルエステル単位が 15モル%以下である、水溶性の  $\alpha$ -オレフィン変性 PVA は、 $\alpha$ -オレフィンとビニルエステルとを共重合し、この共重合体をけん化することによつて得ることができる。

上述のビニルエステルとしては幾酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられるが、酢酸ビニルが経済的に見て好ましい。また  $\alpha$ -オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、 $n$ -ブテン、イソブタン等が挙げられるが、共重合組成の均一なものが得られやすい点でエチレンが最も好ましい。

$\alpha$ -オレフィンの含有量としては 1~10モル%であることが必要である。より好ましい範囲は 2~8モル%である。 $\alpha$ -オレフィンの含有量が 1モル%未満の場合には、セラミック生型成形体の強度が不足し、10モル%を超える場合には変



(但し、 $\text{R}^1$  は H または  $\text{CH}_3$  を表わし、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  はそれぞれ H または炭素数 1~3 のアルキル基を表わす。)

の繰り返しからなり、かつ  $k, l, m, n$  が

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1 \text{ かつ、}$$

$$0 \leq \frac{l}{k+l+m+2n} \leq 0.15 \text{ なる組成式}$$

を満足する  $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂とされる。

アセタール基のうちでは特にブテラール基が本発明の目的には好適である。また  $\left( \frac{2n}{l+m+2n} \right)$  で定義されるアセタール化度は、通常 0.5~0.8 (50~80モル%)、好ましくは 0.55~0.70 (55~70モル%) の範囲から選ばれる。

本発明の変性ポリビニルアセタールはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、ブチルセ

ロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、およびトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系の溶媒に可溶であり、これらの一つあるいは二つ以上の混合溶媒に溶解して使用することができる。

本発明の $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂は通常セラミック粉末に対して5~10重量%で使用することが好ましい。

また本発明の変性ポリビニルアセタールは、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブテレート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキソエート、ジオクタルフタレート(DOPと略記する)、ジブチルフタレート(DBPと略記する)等の可塑剤を併用して使用することができる。

#### E. 作用および発明の効果

本発明の $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂は従来のPVBでは困難であつた粒径が1 $\mu$ 以下の細かいセラミック粉末を用いても、少量の添加で、適度に柔軟で高強度、高密度の生型成形体を得ることができることが特徴である。

加し、更にブチルアルデヒド5.2部を加えると変性ポリビニルブチラールの白色沈殿が発生した。40℃で更に4時間熟成を行なつた後、反応を終了し、樹脂を中和、水洗し、第1表に示すとき、ブチラール化度 $(\frac{2n \times 100}{L+m+2n})$ 63モル%、エチレン単位 $(\frac{k \times 100}{k+L+m+2n})$ を6モル%、酢酸ビニル単位 $(\frac{L \times 100}{k+L+m+2n})$ を0.5モル%含有する変性ポリビニルブチラールを得た。

#### <セラミック生型シートの製造>

平均粒子径0.6 $\mu$ のアルミナ粉末(昭和軽金属物、AL-160SG-タイプ4)300部と酸化マグネシウム(結晶成長阻止剤)0.75部、オレイン酸モノオレート(分散剤)5.5部をメチルセロソルブ/イソプロパノールの1/1の混合溶媒150部に加え、これをボールミル中で24時間撹拌した。

次いでこれに上記変性ポリビニルブチラール20部とDOP16部とを添加して16時間撹拌し、スラリーを作成した。このスラリーを真空脱泡後、

かかる性能が発揮される理由は十分解明されていないわけではないが、本発明の変性ポリビニルアセタール中の $\alpha$ -オレフィンの作用により、セラミック粉末との接着力が向上しているとともに、未けん化ビニルエステル単位が少ないため、柔軟すぎることなく高強度となるものと推定される。

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、以下において部及び%とあるのは特にことわりのないかぎり重量基準を意味する。

#### 実施例1

##### <変性ポリビニルアセタールの製造>

エチレン単位6モル%と酢酸ビニル単位9.4モル%とからなる共重合体をけん化することにより、エチレン単位を6モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位を全重合単位あたり0.5モル%含有する重合度1000の水溶性のエチレン変性PVAを得た。

次にこの変性PVA10部を水90部に入れ、撹拌下で加熱溶解した後、40℃まで冷却した。40℃で撹拌しながら35%濃度の濃塩酸6.5部を添

加し、更にブチルアルデヒド5.2部を加えると変性ポリビニルブチラールの白色沈殿が発生した。40℃で更に4時間熟成を行なつた後、反応を終了し、樹脂を中和、水洗し、第1表に示すとき、ブチラール化度 $(\frac{2n \times 100}{L+m+2n})$ 63モル%、エチレン単位 $(\frac{k \times 100}{k+L+m+2n})$ を6モル%、酢酸ビニル単位 $(\frac{L \times 100}{k+L+m+2n})$ を0.5モル%含有する変性ポリビニルブチラールを得た。

この生型シートを打抜き装置に入れ10 $\text{cm}$ 角に打抜いたが、シートに割れは生じなかつた。同様に厚さ150 $\mu$ の生型シートを作成し打抜いたが割れは生じなかつた。

#### 実施例2~5

実施例1のエチレン単位含有変性PVAにかえて次の $\alpha$ -オレフィン変性PVAを使用した以外は実施例1と同様にして第1表に示す如き変性ポリビニルブチラール樹脂を得た。実施例1と同様生型シートを作成し打抜き性を測定した。結果を合せて第1表に示す。

実施例2において使用した $\alpha$ -オレフィン変性PVA:

エチレン単位を2モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位が3.0モル%、重合度1500の水溶性エチレン変性PVA。

実施例3において使用した $\alpha$ -オレフィン変性PVA:

エチレン単位を9モル%含有し、未けん化酢酸

ビニル単位が0.5モル多、重合度300の水溶性エチレン変性PVA。

実施例4において使用した $\alpha$ -オレフィン変性PVA:

イソブタン単位を4モル多含有し、未けん化酢酸ビニル単位が0.5モル多、重合度800の水溶性イソブタン変性PVA。

実施例5において使用した $\alpha$ -オレフィン変性PVA:

プロピレン単位を4モル多含有し、未けん化酢酸ビニル単位が1.0モル多、重合度500の水溶性プロピレン変性PVA。

比較例1～5

実施例1のエチレン単位含有変性PVAに代えて次のPVAを用いる以外は実施例1と同様にしてポリビニルブタラールを得、厚さ1000 $\mu$ 、150 $\mu$ の生型シートを作成し打ち抜いた。結果を合せて第1表に示す。

比較例1で使用したPVA:

未けん化酢酸ビニル単位0.9モル多含有し、重合度1000のPVA。

比較例2で使用したPVA:

エチレン単位を0.5モル多含有し、未けん化酢酸ビニル単位1.0モル多、重合度800の水溶性エチレン変性PVA。

比較例3で使用したPVA:

イソブタン単位を12モル多含有し、未けん化酢酸ビニル単位0.7モル多、重合度300の水溶性イソブタン変性PVA。

比較例4で使用したPVA:

エチレン単位を10モル多含有し、未けん化酢酸ビニル単位23モル多、重合度500の水溶性エチレン変性PVA。

比較例5で使用したPVA:

エチレン単位を38モル多含有するエチレンと酢酸ビニルとの共重合体をメタノール中で硫酸を触媒としてブタアルデヒドと反応させ、けん化とともに生成する水酸基をブタラール化して、エチレン単位を38モル多、未けん化酢酸ビニル単位を23モル多、ブタラール化度19モル多、重合度500のエチレン変性PVBを得た。

これを用いて実施例1と同様に生型シート

を作成し、打ち抜き性を測定した。結果を合せて第1表に示す。

第 1 表

		バインダー組成 (モル多)					シート物性		
		k	l	m	2n	$\frac{2n \times 100}{l+m+2n}$	シート厚み( $\mu$ )	打ち抜き時のわれ <sup>*1)</sup>	強度 <sup>*2)</sup>
実 施 例	1	6	0.5	34.5	59	63	1000	○	○
							150	○	○
	2	2	3	29	66	67	1000	○	○
							150	○	○
	3	9	0.5	38.5	52	57	1000	○	○
							150	○	○
	4	4	0.5	36	59.5	62	1000	○	○
							150	○	○
	5	4	1.0	37.4	57.6	60	1000	○	○
							150	○	○
比 較 例	1	0	0.9	39.1	60	60	1000	○	○
							150	×	—
	2	0.5	1.0	37.5	61	61	1000	○	○
							150	×	—
	3	12	0.7	34.3	53	60	1000	○	×
							150	○	×
	4	10	23	10	57	63	1000	○	×
							150	○	×
	5	38	23	27	12	19	1000	○	×
							150	○	×

\*1) 打ち抜き時のわれ:

割れの発生を目視により判定。

○: 割れなし。

×: 割れあり。

\*2) 強度:

打ち抜いた穴の変形の有無で判定した。

シートが柔軟すぎて強度が低い時は変形しやすい。

○: 変形しない。

×: 変形する。

特許出願人 株式会社 ク ラ シ

代理人 弁理士 本 多 堅